

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-331763

(43)Date of publication of application : 19.11.1992

---

(51)Int.Cl. C04B 35/10

---

(21)Application number : 03-100009

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 01.05.1991

(72)Inventor : UEDA HISAO  
TAKENOUCHI TAKEYOSHI  
SASAKI HIROSHI

---

## (54) COMPOSITE CERAMIC MATERIAL AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a ceramic material having excellent heat-resistance and high toughness and strength without deteriorating the characteristic features of alumina, usable as a structural material and giving a composite ceramic material having dense and fine texture and remarkably improved mechanical properties such as bending strength.

CONSTITUTION: The objective composite ceramic material is produced by dispersing 5-30vol.% of fine TiB<sub>2</sub> particles having particle diameter of  $\leq 2\mu\text{m}$  and 5-30vol.% of fine SiC particle having particle diameter of  $\leq 2\mu\text{m}$  in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix crystal particles having particle diameter of 0.5-10 $\mu\text{m}$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-331763

(43) 公開日 平成4年(1992)11月19日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 4 B 35/10

識別記号

庁内整理番号

E 8924-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-100009

(22) 出願日 平成3年(1991)5月1日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 上 田 尚 郎

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社セメント研究所内

(72) 発明者 竹之内武義

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社セメント研究所内

(72) 発明者 佐々木博

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社セメント研究所内

(74) 代理人 弁理士 倉持 裕

(54) 【発明の名称】 複合セラミックス材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 緻密で微細な組織を有しており、曲げ強度等の機械的特性が大幅に改善された複合セラミックス材料が得られ、アルミナの特性を損ねることなく、耐熱性のすぐれた高い靱性と高い強度を有するセラミックス材料を提供し、構造用材料にも応用可能なセラミックス材料を提供する。

【構成】  $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  の結晶粒子を有する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  マトリックスの結晶粒内に粒子径  $2\mu\text{m}$  以下の  $\text{TiB}_2$  微粒子  $5 \sim 30$  容積%及び  $2\mu$  以下の  $\text{SiC}$  微粒子  $5 \sim 30$  容積%を分散させたことを特徴とするセラミックス複合材料である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.5  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ の結晶粒径を有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックスの結晶粒内に粒径2  $\mu\text{m}$ 以下の $\text{TiB}_2$ 微粒子5～30容積%及び粒径2  $\mu\text{m}$ 以下の $\text{SiC}$ 微粒子5～30容積%を分散させたことを特徴とするセラミックス複合材料。

【請求項2】 5  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子及び2  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の $\text{TiB}_2$  5～30容積%を混合し、更に、2  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の $\text{SiC}$ 微粒子5～30容積%を混合し、成形した後、1500℃以上で焼結処理することを特徴とする請求項1記載のセラミックス複合材料の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高強度の複合セラミックス材料及びその製造方法に関する。更に、詳細には、耐熱性、耐磨耗性を有する構造材料として、好適な高性能の複合セラミックス材料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】アルミナは、易焼結性で、耐熱性、耐腐食性、電気絶縁性にすぐれた特性を有し、古くから工業材料として、広範な用途に利用されてきたが、曲げ強度、破壊靱性、耐熱衝撃性が低いという欠点を持っている。そのために、これらの欠点を複合化により、改善しようとする研究が実施されてきた。

【0003】然し乍ら、それらの研究の大多数は、ミクロンレベルの複合化が中心であり、その特性改善に限界があった。これらの報告では、分散粒子の複合化に伴う靱性の向上は、分散粒子がアルミナの粒界に偏在するために、生じるクラック偏向に起因していると結論づけている。

【0004】また、アルミナのようなセラミックス焼結体は、異方性粒子でマトリックスが形成されており、その粒子境界で隣接粒子の熱膨張差により歪みが発生し、このために、粒界が破壊源となり、強度低下の原因となることが周知である。このように、マトリックスの粒界に粒子を分散した場合、クラックの進展が阻止され、このため、靱性の向上が期待されるものである。この考えでは、破壊の発生源である粒界の欠陥は、変化がなく、その欠点は、残存しているため、曲げ強度等の大きな向上は、望めなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するためになされたもので、アルミナ・マトリックス粒子中に $\text{TiB}_2$ 微粒子及び $\text{SiC}$ 微粒子を分散複合化することにより、耐熱性のある高強度の複合セラミックス材料を提供することを目的とする。更に、耐熱材料、耐磨耗部材、切削工具材料、耐食性材料においては、組織構造制御により耐熱衝撃性のある、また、使用時の破壊特性が著しく改善された複合セラミックス材料

及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の技術的な課題の解決のために、なされたもので、0.5  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ の結晶粒子を有する $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックスの結晶粒内に粒径2  $\mu\text{m}$ 以下の $\text{TiB}_2$ 微粒子5～30容積%及び2  $\mu\text{m}$ 以下の $\text{SiC}$ 微粒子5～30容積%を分散させたことを特徴とするセラミックス複合材料を提供する。そして、5  $\mu\text{m}$ 以下の粒子径の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子及び2  $\mu\text{m}$ 以下の粒子径の $\text{TiB}_2$ 微粒子5～30容積%及び、2  $\mu\text{m}$ 以下の粒径の $\text{SiC}$ 微粒子5～30容積%を混合し、成形した後、ホットプレス、常圧焼結、HIP（熱間等方圧プレス）処理により、1500℃以上で焼結処理することを特徴とするセラミックス複合材料の製法である。

## 【0007】

【作用】本発明による複合セラミックス材料は、アルミナ・セラミックス粒子中に、 $\text{TiB}_2$ 微粒子及び $\text{SiC}$ 微粒子を分散した、ナノメートル・オーダーの複合化、即ち、セラミックスの最小構成単位である結晶粒の複合化を行なうことにより、材料の機械的性質の改善を行なうものである。即ち、アルミナ結晶粒子中に、 $\text{TiB}_2$ 微粒子及び $\text{SiC}$ 微粒子を分散することで、アルミナと $\text{TiB}_2$ 微粒子及び $\text{SiC}$ 微粒子との熱膨張係数の差により、残留応力を生じさせる。この残留応力により、隣接する粒子の粒界に圧縮応力場を生じさせる。そして、伝播しようとするクラック先端をピンニング、シーリングしたり、ディフレクションすることにより、クラックの伝播を防止しようとする考えである。

【0008】本発明では、マトリックスとして、アルミナ中の分散粒子として、 $\text{TiB}_2$ 微粒子及び $\text{SiC}$ 微粒子を用いることが特徴である。そして、その焼結体のアルミナ結晶粒径は、0.5～10  $\mu\text{m}$ であり、 $\text{TiB}_2$ 粒子及び $\text{SiC}$ 粒子の粒径は2  $\mu\text{m}$ 以下であり、アルミナ・マトリックス中に $\text{TiB}_2$ 微粒子及び $\text{SiC}$ 微粒子を均一に分散させた構造のものである。その粉末原料としては、粒径5  $\mu\text{m}$ 以下のアルミナ微粒子及び粒径2  $\mu\text{m}$ 以下の $\text{TiB}_2$ 微粒子及び $\text{SiC}$ 微粒子の原料を用いて、これらを混合、成形し、焼結処理することにより、本発明の複合セラミックス材料が製造される。

【0009】本発明の複合セラミックス材料中のアルミナ・マトリックス粒子径を、0.5～10  $\mu\text{m}$ とする理由は、強度が大幅に高くなる範囲であるためであり、 $\text{TiB}_2$ 粒子及び $\text{SiC}$ 粒子の径を2  $\mu\text{m}$ 以下にする理由は、アルミナ・マトリックス結晶粒内に取り込まれるのに適した粒度範囲であるためである。その粉末原料として用いるアルミナを5  $\mu\text{m}$ 以下の微粒子とする理由は、焼結し易いためであり、分散粒子 $\text{TiB}_2$ 及び $\text{SiC}$ 粒子は粒径2  $\mu\text{m}$ 以下の微粒子を用いる理由は、マトリックス粒子内に $\text{TiB}_2$ 微粒子及び $\text{SiC}$ 微粒子が取り込

まれ易いこと、そして、マイクロクラックが発生しない範囲であること等による。

【0010】また、分散粒子TiB<sub>2</sub>及び分散粒子SiCの添加量は、5～30容積%とする。この理由は、この配合組成の範囲では、焼結時におけるアルミナとの相互間の結晶粒成長の抑制作用が大きく、焼結組織を微細化して、強度、破壊靱性を高めるためである。

【0011】本発明によるマトリックス粒子アルミナは、焼結過程で、緻密に焼結され、その粒子内に分散相のTiB<sub>2</sub>微粒子及びSiC微粒子が均一に分散されることが、必要である。また、焼結過程で、マトリックス粒子内に取り込まれるものでなければならぬ。本発明の複合セラミックス材料の焼結は、ホットプレス、常圧焼結、HIP処理が好適であり、その焼結処理温度は、1500℃以上が望ましい。

【0012】本発明により得られる複合セラミックス材料は、耐熱材料として、切削工具、耐摩耗部材、高耐火性材料、耐熱衝撃性のある構造材料として、特に、好適である。

【0013】原料粉末のTiB<sub>2</sub>微粒子及びSiC微粒子は、現在工業的に製造されているものを用いることができる。

【0014】次に、本発明の複合セラミックス材料の製造方法と得られた材料の機械的特性について、具体的に実施例により説明するが、本発明はそれらによって限定されるものではない。

【0015】

【実施例1】アルミナ原料粉末として、住友化学社製のα-アルミナ（AKP-30、平均粒径0.4μm）、TiB<sub>2</sub>原料粉末として、日本新金属社製TiB<sub>2</sub>-P\*30

\*F（平均粒径1.5μm）の分級したもの（粒径0.6μm以下）及びSiC原料粉末として、イビデン社製ベータランダムウルトラファイン（平均粒径0.3μm）を使用した。

【0016】アルミナに対して、TiB<sub>2</sub>微粒子及びSiC微粒子を各々、表1に示す容積%だけ、添加した7種の混合粉末を作製した。その各々の混合粉末を、エタノールを分散媒として、アルミナ・ボールミルで24時間湿式混合を行なった。得られたスラリーを十分に乾燥した後、乾式ボールミルで解砕混合を12時間行なった、原料粉末とした。

【0017】この原料粉末約48gを黒鉛ダイス（内径60mm）に充填し、10MPaの圧力で予備圧縮した後、誘導加熱式ホットプレス装置（富士電波工業社製）で、焼結した。ホットプレス条件は、所定の焼結処理温度まで昇温させた後、1時間保持した。プレス圧は、30MPaで、雰囲気ガスには、アルゴンガスを用いた。

【0018】得られた焼結体をダイヤモンドカッターで直方体に切り出し、4面をダイヤモンドホイールで研削し、#1000の粗さに仕上げた。得られた各々の複合セラミックス材料焼結体を、上記のように切削加工して、JIS R1601の規定に準じた3×4×36mmのサイズの3点曲げ試験片にした。曲げ強度は、3点曲げ試験法により、荷重速度0.5mm/分、スパン長さ30mm、室温で、強度を測定した。破壊靱性は、荷重5kg重で、保持時間10秒間で、IF法により測定した。その結果を表1に示す。

【0019】表1：TiB<sub>2</sub>/SiCの組成割合による曲げ強度と破壊靱性の変化  
【表1】

配合割合(容積%) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiB <sub>2</sub> SiC			焼結処理温度 [℃]	曲げ強度 [MPa]	破壊靱性 [MPa <sup>1/2</sup> ]
100	0	0	1400	400	3.8
80	20	0	1600	950	5.8
70	20	10	1700	1220	7.2
65	30	5	1800	1180	7.3
70	15	15	1750	1150	6.8
70	10	20	1750	1100	6.7
80	0	20	1700	950	5.2

【0020】本発明の複合セラミックス材料の曲げ強度は、アルミナ単相の約3倍となり、破壊靱性は約2倍と大幅に向上し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub>2成分系、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC2成分系の複合セラミックス材料よりも高い値

を示した。強度測定の後、及び破壊靱性の測定のための破面を観察することにより、クラックは、分散した $TiB_2$ 粒子及び $SiC$ 粒子により、かなり複雑な経路を辿って伝播しており、また、破壊の形態は粒子内破壊である。

【0021】本発明の複合セラミックス材料の破壊靱性は、マトリックス粒子内に分散した $TiB_2$ 粒子及び $SiC$ 粒子によるクラック偏向等により向上した。また、曲げ強度は、組織の微細化と破壊靱性の改善により向上したものである。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の複合セラミックス材料により、前記のような効果が得られた。そ

れらをまとめると、次のような顕著な技術的效果となる。即ち、第1に、以上の説明で明らかなように、緻密で微細な組織を有しており、曲げ強度等の機械的特性の大幅な改良が見られた複合セラミックス材料が得られ、構造材料として利用性を有する $Al_2O_3/TiB_2/SiC$ 微粒子の複合体材料を提供できる。

【0023】第2に、本発明の製造方法で得られた $Al_2O_3$ マトリックスセラミックス複合体は、大幅な特性改善と、高い強度にすることのできるものである。第3に、本発明のセラミックス複合体は、 $Al_2O_3$ の特性をそのまま生かして、損ねることなく、耐熱性のすぐれたセラミックス材料を提供し、高強度、高靱性の構造用材料にも応用可能なセラミックス材料を提供する。